

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :PICARD, Florent, et al

Serial No. :

Filed : 13 NOVEMBER 2003

For : PROCESS FOR DESULFURIZATION COMJPRISING A STAGE FOR  
SELECTIVE HYDROGENATION OF DIOLEFINS AND A STAGE FOR EXTRACTION OF  
SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

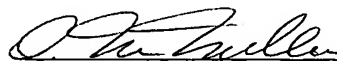
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
FRANCE	0214273	14 NOVEMBER 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is  
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to  
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

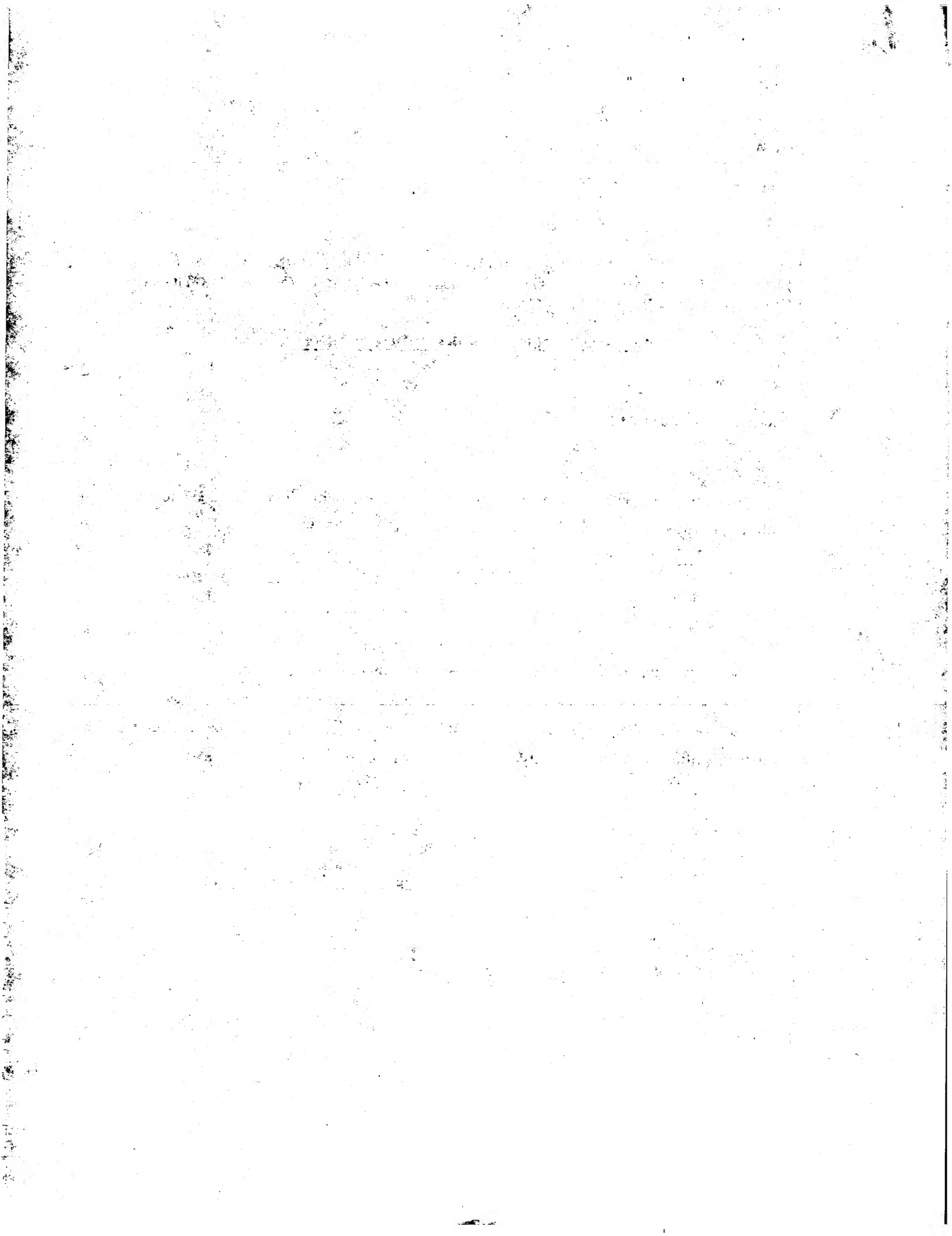


I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza 1  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2106

Date: 13 November 2003





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **30 SEP. 2003**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 9 W / 010801

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>14 NOV. 2002</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0214273</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>14 NOV. 2002</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4 avenue Bois Préau 92852 Rueil-Malmaison cedex	
<b>V s références pour ce dossier</b> (facultatif) PC/CS			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE DE DESULFURATION COMPRENANT UNE ETAPE D'HYDROGENATION SELECTIVE DES DIOLEFINES ET UNE ETAPE D'EXTRACTION DES COMPOSES SOUFRES			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suit »	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège		1 et 4 avenue Bois Préau	
Rue			
Code postal et ville		92852 Rueil-Malmaison cedex	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la cas et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
pag 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU <b>99</b> <b>14 NOV. 2002</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0214273</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>V s références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		PC/CS	
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alied ELMALEH Chef du Département	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	

La présente invention se rapporte à un procédé permettant de diminuer les teneurs en soufre contenus d'une manière générale dans les hydrocarbures et plus particulièrement dans les essences.

5 Les futures spécifications sur les carburants automobiles prévoient une forte diminution de la teneur en soufre dans ces carburants, et notamment sur les essences. Cette diminution est destinée à limiter, notamment la teneur en oxyde de soufre et d'azote dans les gaz d'échappement d'automobiles.

10 La législation européenne précise les spécifications des carburants essences qui sont depuis 2000 de 150 ppm en soufre, 1 % de benzène, 42 % d'aromatiques, 18 % d'oléfinés et seront en 2005 de 50 ppm de soufre, et 35 % d'aromatiques. Les évolutions des normes existent également aux Etats-Unis d'Amérique qui prévoient une production d'essence à 30 ppm de soufre d'ici 2004.

L'évolution des spécifications de teneur en soufre dans les carburants nécessite ainsi la mise au point de nouveaux procédés de désulfuration profonde des essences.

15 Les sources principales de soufre dans les bases pour essences sont les essences dites de craquage, et principalement, la fraction d'essence issue d'un procédé de craquage catalytique d'un résidu de la distillation atmosphérique ou sous vide d'un pétrole brut. La fraction d'essence issue du craquage catalytique, qui représente en moyenne 40 % des bases essence, contribue en effet pour plus de 90 % à l'apport de soufre dans les essences. Par conséquent, la  
20 production d'essences peu soufrées nécessite une étape de désulfuration des essences de craquage catalytique. Parmi les autres sources d'essence riches en soufre, citons également les essences de coker, ou, dans une moindre mesure, les essences issues de la distillation atmosphériques ou les essences de vapocraquage. La présente invention trouve particulièrement son utilisation dans le traitement de telles essences.

25 La désulfuration est classiquement réalisée par une ou plusieurs étapes de mise en contact des composés soufrés contenus dans lesdites essences avec un gaz riche en hydrogène dans un procédé dit d'hydrodésulfuration dans lesquels le soufre organique est transformé en  $H_2S$  (sulfure d'hydrogène) et séparé de l'essence. Les procédés actuellement utilisés sont en général coûteux en hydrogène, notamment pour atteindre de forts taux de désulfuration. Dans  
30 ce contexte il est à prévoir que la gestion des flux d'hydrogène au sein de la raffinerie devienne critique lorsque les futures spécifications en soufre seront mises en place.

Une approche courante consiste par exemple à choisir un point de coupe de distillation d'une essence de FCC de façon à obtenir une fraction légère contenant une minorité de soufre et une fraction plus lourde contenant une majorité d'hydrocarbures lourds aromatiques ainsi que  
35 la plupart des composés soufrés. Le point de coupe est généralement choisi de telle façon que les composés soufrés les plus lourds, par exemple les dérivés du thiophène se retrouvent en grande majorité dans la fraction lourde. Ladite fraction lourde alimente ensuite une unité

d'hydrodésulfuration (HDS), dans laquelle les composés soufrés sont éliminés sous l'action d'un courant réducteur le plus souvent d'hydrogène. L'inconvénient majeur d'un tel procédé est cependant l'hydrogénation conjointe inévitable des oléfines présentes dans ladite fraction. En effet, l'indice d'octane des essences est très fortement lié à leur teneur en oléfines. La  
5 préservation de l'indice d'octane des essences lors des étapes de désulfuration nécessite de limiter au maximum les réactions d'hydrogénation des oléfines en paraffines, malheureusement inhérentes aux procédés d'hydrodésulfuration.

En résumé, lorsque l'essence est désulfurée de façon conventionnelle, les réactions de saturation (ou d'hydrogénation) des oléfines qui se produisent parallèlement aux réactions de  
10 transformation des composés soufrés en H<sub>2</sub>S conduisent inévitablement à une forte perte en indice d'octane ainsi qu'à une forte consommation d'hydrogène. Dans un contexte de restriction des normes en soufre dans les essences, l'utilisation de tels procédés s'avère impossible car ils conduiraient, pour atteindre les taux de désulfuration désirés, à des pertes en octane rédhibitoires.

15 Parmi les autres voies de désulfuration des essences, les procédés d'extraction par solvants peuvent être utilisés pour produire, d'une part, une essence riche en oléfines, paraffines et naphtènes, (fraction appelée raffinat) et d'autre part, une essence riche en composés aromatiques et en soufre (fraction appelée extrait). Le brevet US 6,358,402 indique comment, par une approche thermodynamique, choisir et optimiser le solvant utilisé pour une distillation  
20 extractive.

Le brevet WO 01/59033 enseigne une méthode pour produire une essence désulfurée comprenant une étape d'extraction des composés soufrés destinée à concentrer les composés soufrés dans une fraction riche en aromatiques et pauvre en oléfines (appelée fraction extraite) et à recueillir une fraction légère (appelée raffinat) contenant une minorité de soufre. La  
25 méthode d'extraction utilisée peut être une extraction liquide/liquide, ou une distillation extractive. Ladite méthode présenterait selon ses inventeurs une meilleure efficacité pour l'extraction des composés soufrés. Cependant, eu égard à la sévérité des normes à venir telles que précédemment décrites, il apparaît douteux que ladite méthode puisse permettre d'atteindre des taux de désulfuration suffisants, une quantité non négligeable de composés  
30 soufrés (85-100 ppm) se retrouvant dans le raffinat.

La présente invention concerne un procédé amélioré de désulfuration d'une charge hydrocarbonnée, par exemple une charge essence, comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) une hydrogénation sélective des dioléfinés présentes dans ladite charge initiale  
35 d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur du groupe VIII de la classification périodique, en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stœchiométrique nécessaire pour hydrogéner la totalité desdites dioléfinés,



b). une extraction par un solvant de ladite fraction hydrogénée dans des conditions permettant d'obtenir au moins deux coupes :

- un raffinat comprenant la majorité des oléfines, des paraffines et des naphthènes et une quantité réduite de composés soufrés contenus dans la charge initiale,

- une fraction contenant la majorité des hydrocarbures aromatiques et la majorité des composés soufrés contenus dans la charge initiale.

Par majorité des oléfines, des paraffines et des naphthènes, il est entendu au sens de la présente description que la somme de ces composés hydrocarbonés représente au moins 50 % poids, de préférence au moins 70 % poids et de façon très préférée au moins 80 % poids dudit raffinat. Par une quantité réduite de composés soufrés, il est entendu au sens de la présente description que la quantité totale de soufre est inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 10 % poids de la quantité totale de soufre présente dans la charge initiale.

Par majorité des hydrocarbures aromatiques ou majorité des composés soufrés, il est entendu selon l'invention que la somme de ces composés représente au moins 50 % poids, de préférence au moins 70 % poids et de façon très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids respectivement des hydrocarbures aromatiques contenus dans la charge initiale ou des composés soufrés contenus dans ladite charge.

La présente invention permet notamment de diminuer de façon substantielle la quantité de composés soufrés présents dans une charge d'hydrocarbure, typiquement une charge essence, et constitue un moyen simple et économique de répondre aux futures spécifications en matière de carburants. Selon la présente invention, il apparaît ainsi possible de diminuer fortement le taux de dioléfines mais également de réduire fortement le taux de soufre présent dans une charge, et cela au prix d'une consommation d'hydrogène très limitée.

Dans le procédé selon l'invention, de préférence ladite fraction contenant la majorité des composés soufrés est traitée dans une unité d'hydrosulfuration, et de manière plus préférée, l'extraction est choisie dans le groupe constitué par les distillations extractives et les extractions liquides-liquides.

L'invention concerne également l'utilisation du procédé selon l'invention pour le traitement des essences issues des procédés de craquage en lit fluidisé (FCC), de vapocraquage, de cokéfaction, de viscoréduction ou d'un mélange d'essences issue de ces procédés et notamment l'utilisation du procédé selon l'invention pour le traitement des essences de point supérieur d'ébullition inférieur à 220°C.

L'invention sera mieux comprise à la lecture du mode de réalisation de l'invention qui va suivre, étant entendu que la présente invention n'est cependant en aucune façon limitée à ce mode de réalisation particulier. Ce mode de réalisation est illustré par la figure 1.

La charge initiale est introduite dans un réacteur A d'hydrogénation sélective.

Cette étape a) d'hydrogénation sélective est traditionnellement destinée à éliminer au moins partiellement les dioléfinés (diènes) présentes dans l'essence. Les dioléfinés sont connus par exemple pour être des précurseurs de gommes qui polymérisent lors de traitements ultérieurs, limitant, par exemple, la durée de vie des réacteurs d'éthérification.

- 5 Cette étape se déroule en présence d'un catalyseur comprenant un support et au moins un métal du groupe VIII, de préférence sélectionné dans le groupe constitué par le platine, le palladium et le nickel. On emploiera par exemple un catalyseur contenant 1 à 20 % en poids de nickel déposé sur un support inerte, tel que par exemple de l'alumine, de la silice, de la silice-alumine, un aluminat de nickel ou un support contenant au moins 50 % d'alumine. Cette
- 10 hydrogénation sélective est le plus souvent mise en œuvre sous une pression de 0,4 à 5 MPa, à une température comprise entre 50 et 300 °C, avec une vitesse spatiale horaire de la charge comprise entre  $1\text{ h}^{-1}$  et  $12\text{ h}^{-1}$ . Au moins un autre métal du groupe VIB peut éventuellement être associé pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène. Ce métal du groupe VIB, s'il est associé au métal du groupe VIII peut être déposé à
- 15 hauteur de 1 % poids à 20 % poids sur le support.

Le choix des conditions opératoires est particulièrement important. On opérera généralement sous pression en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stœchiométrique nécessaire pour hydrogéner les dioléfinés présentes dans la charge. Par faible excès, il est entendu au sens de la présente description que le rapport molaire entre

20 l'hydrogène et les dioléfinés à l'étape a) est généralement compris entre 1 et 10 et de préférence compris entre 1,2 et 5. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur de préférence à lit fixe de catalyseur. La température est comprise le plus généralement entre 50 et 300 °C, de préférence entre 80 et 250 °C, et de manière plus préférée entre 120 et 210 °C.

- 25 La pression est choisie de manière à maintenir plus de 80 %, et de préférence plus de 95 %, en poids de l'essence à traiter en phase liquide dans le réacteur ; elle est le plus généralement comprise entre 0,4 et 5 MPa et de préférence supérieure à 1 MPa. Une pression avantageuse se situe entre 1 à 4 MPa, bornes incluses.

La vitesse spatiale est, généralement de l'ordre de  $1\text{ à }12\text{ h}^{-1}$ , de préférence de l'ordre de 2 à

30  $10\text{ h}^{-1}$ .

La coupe essence initiale à traiter selon l'invention peut contenir jusqu'à quelques % poids de dioléfinés. Après hydrogénation, la teneur en dioléfinés est réduite à moins de 3000 ppm, voire moins de 2500 ppm et mieux moins de 1500 ppm. Dans certains cas, il peut être obtenu moins de 500 ppm. La teneur en diènes après hydrogénation sélective peut même être réduite selon

35 les besoins à moins de 250 ppm.

Selon une réalisation de l'invention, le réacteur catalytique d'hydrogénation A comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

5 L'effluent issu du réacteur A est ensuite introduit (étape b)) dans une colonne de distillation extractive B, au moyen d'un plateau d'alimentation (non représenté sur la figure 1). Lors de cette étape b) un solvant appelé dans la suite de la description entraîneur, est injecté au dessus du plateau d'alimentation de la colonne de distillation.

10 L'étape b) est mise en œuvre dans des conditions permettant la séparation des composés soufrés et aromatiques des composés non aromatiques de la coupe FCC pré-traitée par hydrogénation sélective. Selon l'invention, la méthode d'extraction considérée peut être une extraction liquide/liquide ou préférentiellement une distillation extractive qui présente en général une meilleure efficacité pour l'extraction des composés soufrés.

15 Par exemple, si une distillation extractive est mise en place, l'excès d'hydrogène de l'étape A sera éliminé par une purge en tête de la colonne B (non représentée sur la figure 1). Cette purge aura notamment pour but de régler la tension de vapeur de l'essence produite.

Les paramètres opératoires de la colonne de distillation extractive sont choisis selon des critères connus de l'homme du métier en tenant compte par exemple des considérations suivantes :

20 - la température du fond de colonne est régie par le taux de rebouillage, illustré par le circuit 3. La chaleur utile au rebouilleur dépend principalement de la composition du fond de colonne (contenant essentiellement les composés lourds de la charge et le solvant) et de la nature du solvant.

- la température de la tête de colonne est préférentiellement maintenue à une température supérieure à la température de rosée du flux de tête.

25 - la gamme de pression à considérer lors de la distillation peut être la plus large possible, se situant préférentiellement entre 0,01 et 1 MPa relatif et de préférence entre 0,03 et 0,7 MPa relatif. La pression est choisie pour assurer la séparation désirée, à savoir extraire les composés soufrés et aromatiques de la charge, en la contactant à un solvant.

30 L'introduction de l'entraîneur dans la colonne B a pour conséquence principal de modifier les volatilités relatives des constituants de la charge. L'entraîneur est en principe un solvant présentant un point d'ébullition supérieur aux constituants de la charge. Il entraîne avec lui les composés soufrés et aromatiques dans l'extrait soutiré en fond de colonne par une conduite 5. La séparation du solvant et des constituants entraînés se fait ensuite dans la colonne de régénération C, alimentée par ladite conduite 5.

35 En tête de la colonne B, on récupère par une ligne 4 un raffinat présentant une concentration de soufre très faible, susceptible d'être utilisé, directement ou après un traitement intermédiaire

visant par exemple à augmenter son indice d'octane, comme base essence. Les composés du type oléfines, paraffines, naphtènes présents dans la charge initiale ne sont pas entraînés par le solvant et constituent la majorité des constituants du raffinat de la séparation. Les composés soufrés considérés dans ladite invention sont principalement des mercaptans, des sulfures, des bisulfures, des thiophènes, benzothiophènes et dibenzothiophènes. L'extrait, comprenant une forte concentration de soufre peut ensuite être traité au moyen de tout procédé d'hydrodésulfuration (HDS) connu de l'homme du métier.

Les solvants généralement utilisés dans le cadre de cette invention sont choisis en fonction de leur affinité pour les composés aromatiques et les composés soufrés. Ils permettent d'extraire les soufrés de la charge en les concentrant dans l'extrait, tout en rejetant les oléfines dans le raffinat. La sélectivité et le pouvoir solvant (solubilité des composés dans le dit solvant) vis à vis de composés soufrés et aromatiques sont les deux principales caractéristiques requises pour le choix du solvant. Le solvant sera notamment choisi en fonction de critères bien connus par l'homme du métier, par exemple selon les principes décrits dans le brevet US 6,358,402 et préférentiellement, devra posséder une température d'ébullition élevée de manière à limiter les pertes de solvant par volatilité et à réduire les phénomènes de dégradation dudit solvant au sein de la colonne de régénération.

Par ailleurs, la liste ci-dessous, non exhaustive, fournit une série de solvants susceptibles d'être utilisés pour réaliser ladite séparation. De manière préférée, le solvant du procédé selon l'invention est ainsi sélectionné dans le groupe constitué par les composés suivants :

sulfolane, 3-methylsulfolane, 2,4-dimethylsulfolane, 3-methylsulfolane, 3-ethylsulfolane, N-methyl pyrrolidone, 2-pyrrolidone, N-ethyl-pyrrolidone, N-propyl-pyrrolidone, N-formyl-morpholine, dimethylsulfone, diethylsulfone, methylethylsulfone, dipropylsulfone, dibutylsulfone, tetraethylene glycol, triethylene glycol, dimethylene glycol, ethylene glycol, ethylene carbonate, propylene carbonate.

De manière très préférée, les solvants préconisés sont le sulfolane, 3-methylsulfolane, N-formyl morpholine, 2-pyrrolidone, dipropylsulfone et le tetraethylene glycol.

Le solvant est régénéré dans la colonne de régénération C. La colonne C est une colonne de distillation classique permettant d'extraire en tête par une ligne 8 les composés aromatiques et soufrés initialement présent dans l'extrait et en fond le solvant choisi le plus souvent de telle façon que sa température d'ébullition soit supérieure à celle du point final de distillation de la charge traitée (de l'extrait).

Dans le mode de réalisation illustré par la figure 1, le solvant recyclé est ensuite renvoyé à l'étape b) d'extraction par une ligne 6. Par ailleurs, un échangeur 9 peut être prévu pour l'échange de chaleur entre l'extrait issu de la colonne B et le solvant régénéré issu de la colonne C.

L'essence aromatique soufrée récupérée en tête de la colonne de régénération C peut être traitée par hydrodésulfuration au moyen de tout procédé classique connu de l'homme de l'art (non représenté). Compte tenu du caractère très aromatique de cette fraction, ladite hydrodésulfuration peut être effectuée dans des conditions assez sévères, c'est à dire sous atmosphère fortement réductrice sans risque d'hydrogénation des cycles aromatiques, préjudiciable à l'indice d'octane final.

Les composés aromatiques peuvent également être valorisés pour d'éventuelles utilisations en pétrochimie.

Le présent procédé présente ainsi de nombreux avantages. L'effluent obtenu en tête de la colonne B (raffinat) présente une très faible teneur en soufre (essentiellement des soufrés légers non thiophéniques), dans la plupart des cas compatible avec les normes les plus sévères, permettant ainsi son utilisation directe comme base pour essence sans étape supplémentaire de désulfuration. D'autre part, l'extrait est constitué en grande majorité d'hydrocarbures aromatiques (60-90 % poids) à fort indice d'octane, sa désulfuration peut donc être menée dans des conditions peu contraignantes sans risque de diminution substantielle dudit indice, ce qui permet de réaliser une économie importante sur le coût global de l'installation.

Les exemples qui suivent permettront à l'homme du métier d'évaluer les avantages du procédé selon l'invention. L'exemple 1 se rapporte à un procédé dans lequel une distillation extractive est mise en œuvre sur une charge et l'exemple 2 illustre l'invention selon laquelle une hydrogénation sélective est effectuée préalablement à ladite distillation extractive.

#### Exemple 1 (comparatif)

Une essence E1 issue d'une unité de craquage catalytique et contenant 1318 ppm de soufre dont 116 ppm de mercaptans est traitée. Ses caractéristiques sont détaillées dans le tableau 1.

Tableau 1

Essence E1		Distillation simulée	
	%poids	% poids	Temp (°C)
n-Paraffines	3,2	Point Initial	16
i-Paraffines	20,8	5%	23
Naphtènes	6,1	10%	33
Aromatiques	32,4	20%	40
Oléfines	37,5	30%	70
		40%	87
STotal (ppm)	1318	50%	111
		60%	126
MAV (mg/g)	17	70%	140
		80%	162
		90%	183
		Point Final	231

La composition en hydrocarbures ainsi que la distillation simulée ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse. Le soufre total est quantifié par fluorescence X, les mercaptans sont déterminés par potentiométrie selon la méthode ASTM D 3227-92. Le taux de dioléfines a été déterminés par réaction de ladite charge avec de l'acide maléique selon une technique MAV (Maleic Acid Value) connue de l'homme du métier. Les valeurs répertoriées dans le tableau 1 correspondent au nombre de milligrammes d'anhydride maléique ayant réagi avec 1 gramme d'échantillon.

Une distillation de ladite charge est mise en œuvre dans un ballon équipé à cet effet et chauffé à reflux total à 155°C, à la pression atmosphérique. L'essence est mélangée à du sulfolane dans un rapport des volumes d'essence et de sulfolane de 2.

Un échantillon (raffinat R1) de la fraction vaporisée est prélevé lorsque l'équilibre de vaporisation est atteint.

Le bilan des analyses réalisées sur le raffinat recueilli est présenté dans le tableau 2. Les proportions respectives des différentes familles d'hydrocarbures sont exprimées en pourcentage poids, le soufre total (S Total) en partie par million (ppm).

Tableau 2

	Charge (E)	Raffinat (R1)
nParrafines	3,2	4,3
iParrafines	20,8	33,3
Naphtènes	6,1	3,1
Aromatiques	32,4	5,5
Oléfines	37,5	53,8
S Total (ppm)	1318	118
MAV (mg/g)	17	9

Le raffinat R1 recueilli dans la fraction vaporisée contient 118 ppm de soufre, ce qui représente une réduction de la teneur en soufre de 91 %. Cette essence est enrichie en oléfines et paraffines et appauvrie en aromatiques. La teneur en dioléfines déterminée par la technique MAV est de 9mg/g.

La présence du sulfolane permet donc de modifier les températures d'ébullition des composés soufrés et des composés aromatiques, et de concentrer le soufre dans la fraction aromatique appauvrie en oléfines.

#### Exemple 2 (selon l'invention)

La même essence E1 que celle de l'exemple 1 est d'abord traitée au cours d'une première étape d'hydrogénation sélective. Cette étape est réalisée sur une unité pilote contenant 100 ml d'un catalyseur NiMo supporté commercialisé par la société Axens sous la référence HR845®. Ladite hydrogénation sélective est effectuée à une température de 160°C, sous une vitesse

volumique horaire (exprimée en volume de charge par volume de catalyseur et par heure) de 4 h<sup>-1</sup> et avec un rapport H<sub>2</sub>/HC entre le débit d'hydrogène exprimé en litres aux conditions normales, et le débit d'essence exprimé en litre à 20 °C, de 7 litres/litre.

- 5 Cette étape de prétraitement permet de récupérer une essence dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3. L'essence E2 se différencie de l'essence E1 essentiellement par une teneur en dioléfines plus faible.

L'essence E2 est traitée ensuite selon la même procédure d'extraction que celle appliquée pour l'exemple 1. L'essence E2 est mélangée à du sulfolane. Le rapport des volumes d'essence et de sulfolane est de 2.

- 10 Un échantillon (raffinat R2) de la fraction vaporisée appelé raffinat est prélevé lorsque l'équilibre de vaporisation est atteint.

Le bilan des analyses réalisées sur le raffinat recueilli est présenté dans le tableau 3.

Tableau 3

	Charge	essence (E2)	Raffinat (R2)
nParrafinés	3,2	3,3	4,4
i Parrafinés	20,8	21,6	34,7
Naphtènes	6,1	6,3	3,2
Aromatiques	32,4	32,6	5,5
Oléfines	37,5	36,3	52,2
S Total (ppm)	1318	1314	27
MAV	17	1,9	0,9

15

Le raffinat R2 présente une teneur en soufre de 27 ppm pour une teneur en oléfines supérieure à 50 % poids. Le traitement réalisé selon l'invention permet donc d'atteindre un taux de désulfuration de 97,9 % ce qui est supérieur aux performances de l'exemple 1, sans diminuer significativement la teneur en oléfines par rapport au raffinat R1. Par ailleurs, l'essence

20 produite est appauvrie en dioléfines, ce qui limite les risques de bouchage par formation de gommes lors de tout traitement ultérieur.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de désulfuration d'une charge hydrocarbonée comprenant au moins les étapes suivantes :

5 a) une hydrogénation sélective des dioléfines présentes dans ladite charge initiale d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur du groupe VIII de la classification périodique, en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stœchiométrique nécessaire pour hydrogéner la totalité desdites dioléfines,

b) une extraction par un solvant approprié de ladite fraction hydrogénée dans des conditions permettant d'obtenir au moins deux coupes :

- 10 - un raffinat comprenant en majorité les oléfines, les paraffines et les naphènes et une quantité réduite de composés soufrés contenus dans la charge initiale,  
- une fraction contenant la majorité des hydrocarbures aromatiques et la majorité des composés soufrés contenus dans la charge initiale.

- 15 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le rapport molaire entre l'hydrogène et les dioléfines à l'étape a) est compris entre 1 et 10.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur comprend au moins un métal sélectionné dans le groupe constitué par le platine, le palladium, le nickel.

- 20 4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel ledit catalyseur comprend en outre au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la fraction contenant la majorité des composés soufrés est traitée dans une unité d'hydrodésulfuration.

- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite hydrogénation sélective est mise en œuvre sous une pression d'environ 0,4 à 5 MPa, à une température comprise entre environ 50 et 300 °C, avec une vitesse spatiale horaire de la charge comprise entre environ  $1\text{ h}^{-1}$  et  $12\text{ h}^{-1}$ .

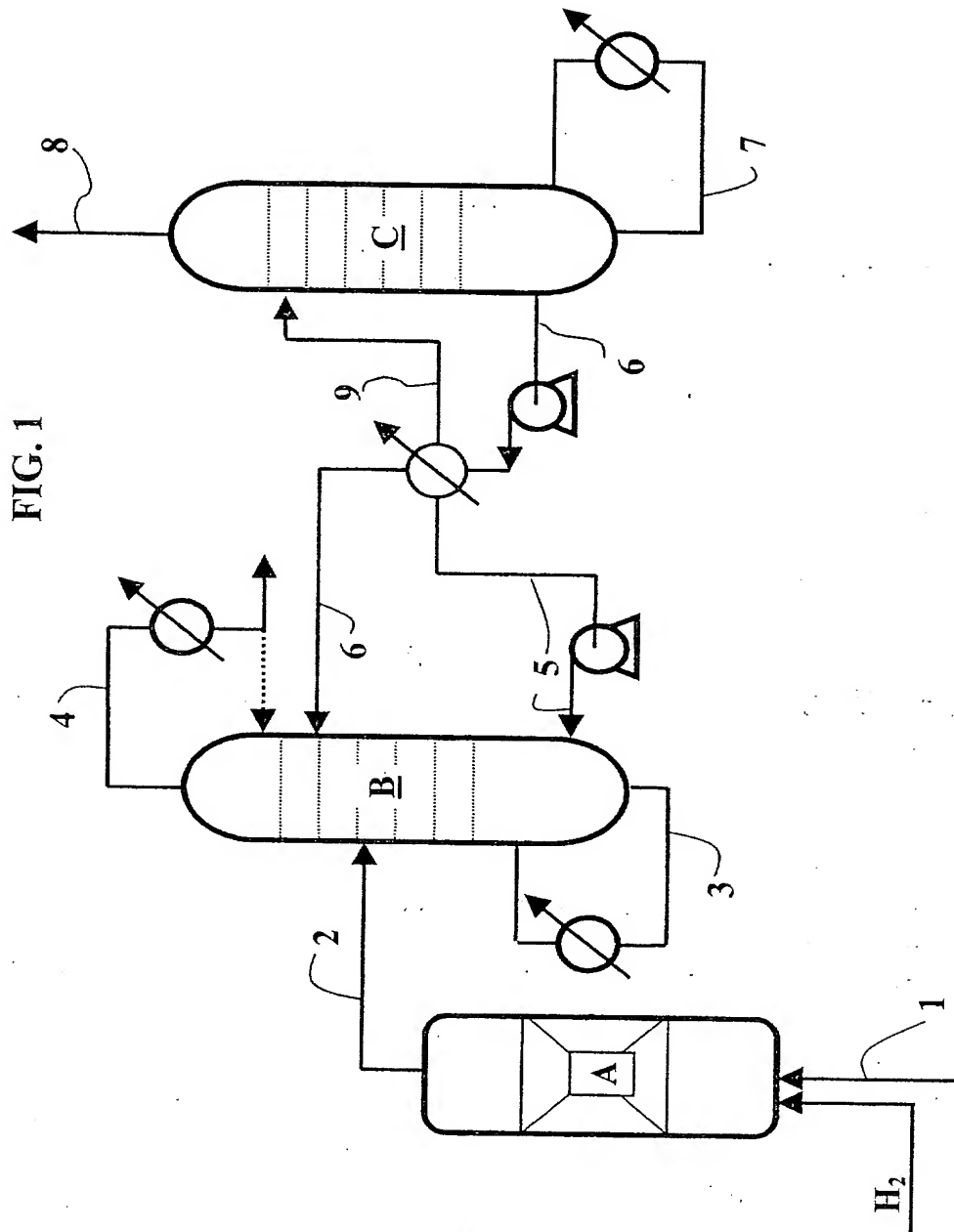
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite extraction est sélectionnée dans le groupe constitué par les distillations extractives et les extractions liquides-liquides.

- 30 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit solvant est un composé ou un mélange de composés sélectionné dans le groupe constitué par les composés suivants : sulfolane, 3-methylsulfolane, 2,4-dimethylsulfolane, 3-methylsulfolane, 3-ethylsulfolane, N-methyl pyrrolidone, 2-pyrrolidone, N-ethyl-pyrrolidone, N-propyl-pyrrolidone, N-formyl-morpholine, dimethylsulfone, diethylsulfone, methylethylsulfone,



dipropylsulfone, dibutylsulfone, tetraethylene glycol, triethylene glycol, dimethylene glycol, ethylene glycol, ethylene carbonate, propylene carbonate.

- 5 9. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 pour le traitement des essences issues des procédés de craquage en lit fluidisé (FCC), de vapocraquage, de cokéfaction, de viscoréduction ou d'un mélange d'essences issue de ces procédés.
10. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 pour le traitement des essences de point supérieur d'ébullition inférieur à 220°C.



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 0 W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		PC/CS
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0214293
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE DESULFURATION COMPRENANT UNE ÉTAPE D'HYDROGENATION SELECTIVE DES DIOLEFINES ET UNE ÉTAPE D'EXTRACTION DES COMPOSES SOUFRES		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	PICARD
	Prénoms	Florent
Adresse	Rue	30 Avenue du Champ de Mars
	Code postal et ville	1619131610 SAINT SYMPHORIEN D'OZON
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	HUYGHE
	Prénoms	Raphaël
Adresse	Rue	57 cours Franklin Roosevelt
	Code postal et ville	1619101016 LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEH Chef du Département		

